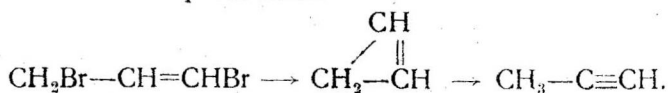


Г. Т. Татевосян и С. А. Варданян

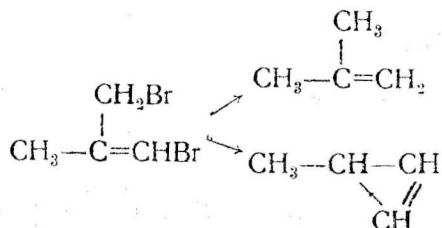
О газообразных продуктах действия цинковой пыли на 2,4-дихлорбутен-2

Взаимодействие цинковой пыли с β -дигалоидными производными углеводородов насыщенного ряда, приводящее к образованию триметилена и его гомологов, являлось предметом большого числа исследований. Значительно меньше внимания уделялось действию цинковой пыли на β -дигалоидные производные аллильного типа с атомом галоида при двойной связи.

Еще в 1888 г. Густавсон и Демьянов ¹⁾ высказали предположение, согласно которому действие цинка на бромид $\text{CHBr}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ должно привести к образованию циклопропена. Значительно позже реакция эта была исследована Леспио ²⁾. Из 25 гр β -бромаллилбромида Леспио при действии цинковой пыли получил 2600 мл газа, состоящего главным образом из пропилена, а также небольших количеств ацетиленового углеводорода. Обсуждая результаты работы Леспио, Демьянов ³⁾ допускает, что у Леспио к пропилену должны были быть примешаны небольшие количества циклопропена; ацетиленовый углеводород, по мнению Демьянова, мог образоваться в результате изомеризации циклопропена в момент его образования.



Мережковский ⁴⁾ исследовал действие цинковой пыли на 1,3-дибромизобутилен. И в этом случае главным газообразным продуктом реакции был продукт восстановления исходного бромида, т. е. изобутилен. Наряду с ним Мережковский обнаружил небольшие количества углеводорода состава C_4H_6 , которому он приписал строение метилциклопропена:



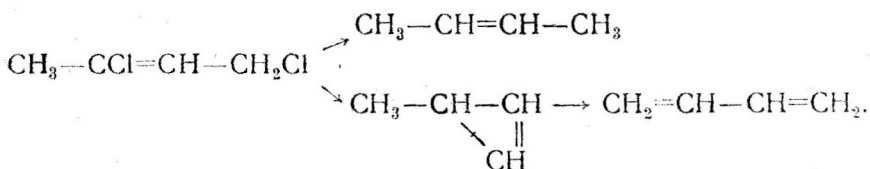
Результаты, полученные Леспио и Мережковским, показывают, таким образом, что действие цинковой пыли на дигалоидопроизводные аллильного типа приводит главным образом к восстановлению последних до соответствующих олефинов; в меньшем количестве образуются производные циклопропена или продукты их изомеризации.

При действии цинковой пыли на 2,4-дихлорбутен-2 следовало, по аналогии, ожидать образования в качестве главного продукта реакции псевдобутилена, а также небольших количеств метилциклопропена или продуктов его изомеризации. Среди последних, благодаря наличию четырех атомов углерода в молекуле метилциклопропена наряду с углеводородами алленового и ацетиленового строения, следовало ожидать также и наличие бутадиена-1,3. Образование бутадиена было особенно вероятно ввиду общеизвестной легкой изомеризации углеводородов состава C_nH_{2n-2} в устойчивые соединения с системой сопряженных двойных связей.

Из описанных ниже опытов видно, что главными продуктами действия цинковой пыли на 2,4-дихлорбутен-2 являются жидкие кислородсодержащие соединения. Вещества эти нами ближе не исследовались, так как исследование жидких продуктов действия цинка на 2,4-дихлорбутен-2 задолго до нас было начато А. Акопяном; ввиду этого мы были вынуждены ограничиться исследованием только газообразных продуктов рассматриваемой реакции.

Выход газообразных углеводородов, образующихся при действии цинковой пыли на 2,4-дихлорбутен-2 в спиртоводной среде, составляет около 10% теоретического. При пропускании полученных газов через охлаждаемый льдом бром получена смесь бромидов, после разделения которых выделены в чистом виде 1,2,3,4-тетрабромбутан и 2,3-дибромбутан. Строение последнего было доказано переводением его, по Эльтекову⁵⁾, в метил-этилкетон, идентифицированный в виде семикарбазона.

Образование этих бромидов показывает, таким образом, что газообразными продуктами действия цинка на 2,4-дихлорбутен-2 являются псевдобутилен и бутадиен-1,3. В согласии с приведенным выше предположением Демьянова образование бутадиена может быть объяснено допущением промежуточного образования метилциклопропена:



Относительные количества обоих бромидов показывают, что вы-

ход псевдобутилена составляет 5,5—6%, между тем как буталиен-1,3 образуется с выходом, не превышающим 2,5—3% теоретического.

Опыт действия цинковой пыли на 2,4-дихлорбутен-2 в ацетоно-водной среде показал, что в этих условиях 2,4-дихлорбутен-2, подобно его низшему гомологу β -хлораллилхлориду ⁶⁾, не реагирует с цинком даже при температуре кипения ацетона.

Описание опытов

В круглодонную колбу, соединенную с обратным холодильником и вначале опыта охлаждаемую льдом, был влит раствор 25 *гр* 2,4-дихлорбутена-2 в 50 *мл* 80%-ного спирта и всыпано 30 *гр* цинковой пыли. Воздух из аппарата до начала опыта был удален с помощью тока углекислого газа; газы, выделяющиеся при реакции, собирались в измерительном цилиндре над крепким раствором едкого кали. При нагревании реакционной смеси на водяной бане до температуры 50—60° началось довольно быстрое выделение газа. В дальнейшем, по мере ослабления реакции температура бани повышалась вплоть до кипения реакционной смеси. Всего было собрано 468,9 *мл* газа (673 *мм* Hg, 26—27° C°), что составляет около 10% теоретического выхода, при допущении, что газ состоит из молекул состава C_4H_8 или C_4H_6 . При пропускании газа в бромную воду он нацело поглотился в ней.

Газ, полученный при действии 120 *гр* цинковой пыли на раствор 100 *гр* 2,4-дихлорбутена-2 в 200 *мл* 80%-ного спирта, был пропущен в охлаждаемую льдом бромную воду. После поглощения газа к реакционной смеси прибавлен эфир, эфирный раствор бромидов отделен от воды, обработан для удаления избытка брома раствором тиосульфата натрия, промыт водой и высушен над хлористым кальцием.

После удаления эфира в перегонной колбе осталось 18,3 *гр* тяжелого масла. При разгонке остатка в вакууме (6—7 *мм*) при температуре 44—46° перегналось 9,6 *гр* жидкого, бесцветного бромида со следующими свойствами:

d_4^{20} 1,7960; n_D^{20} 1,5152. Найдено MR_D 36,27.

$C_4H_8Br_2$. Вычислено MR_D 36,20.

Свойства жидкого бромида соответствуют таковым 2,3-дибромбутана. 15 *гр* жидкого бромида в трех порциях по 5 *гр* были запаяны в стеклянные трубки с 12 *гр* окиси свинца и 50 *мл* воды в каждой. Трубки в течение 6 часов нагревались до 140—150°. После охлаждения трубки были вскрыты, водный раствор продукта реакции отфильтрован от осадка бромида и окиси свинца и фильтрат подвергнут перегонке. Перегонка продолжалась до тех пор, пока пробы отгона не перестали давать осадка с раствором солянокислого семикарбазида и уксуснокислого калия. Из фильтрата продукт реакции был выделен прибавлением избытка раствора семикарбазида. Образовавшийся се-

микарбазон, после перекристаллизации из метилового спирта плавился при 136—137°. Смешанная проба его с семикарбазоном метил-этил-кетона, плавившимся при 138—139°, имела т. пл. 136—138°.

Остаток в колбе после отгонки 2,3-дибромбутана, весивший 8,12 *гр*, по охлаждении полностью закристаллизовался. После его отделения от небольших примесей масла (с помощью пористой пластинки) и промывания спиртом он плавился при 116—117° (т. пл. тетрабромид бутадиена 1,3).

Определение брома по Степанову:

0,2074 <i>гр</i> вещ.	0,4206 <i>гр</i> AgBr	86,15 % Br
0,2275 " "	0,4582 " AgBr	85,70 % Br
C ₄ H ₆ Br ₄	Вычислено % Br	85,55.

ЛИТЕРАТУРА

1. Густавсон Г. и Демьянов Н.—ЖРФХО, **20**, 615, 1888 г. Jour. f. Prakt. Chem. N. F: 38, 201, 1888 г.
2. Lespieau—Annales de Chim. et Phys. 7 série. T. XI, 1897, 244.
3. Демьянов Н. Е. и Дояренко-Демьянова—Известия Росс. Академия наук, 1922 г., 297.
4. Мережковский—ЖРФХО, **46**, 117.
5. Эльтеков А.—ЖРФХО, **10**, 211, 1878 г.
6. Kirrmann, Pascaud et Dosque—Bull. Soc. Chim. France [5] **1**. 860—71, 1934 г.